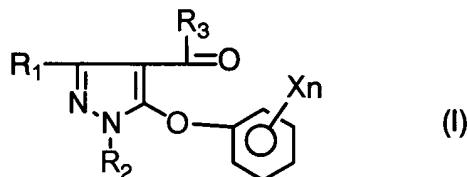


English translation of Claims of JP S62-53970 A

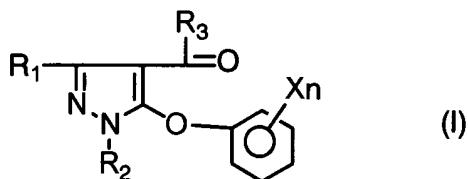
2. Claims

(1) A pyrazole derivative shown by the general formula (I):

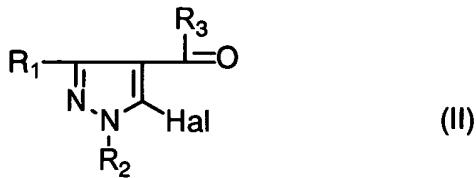


wherein R₁ represents hydrogen atom: lower alkyl group: lower halo alkyl group and phenyl group, R₂ represents lower alkyl group, R₃ represents hydrogen atom: lower alkyl and phenyl group, X may be same or different and represent hydrogen atom, halogen atom: nitro group: lower alkyl group: lower alkoxy group: lower alkoxy carbonyl group: methylene dioxy group: and phenoxy group substituted by lower haloalkyl group, n represents an integer of 1 to 2.

(2) A production method of the pyrazole derivative shown by the general formula (I):

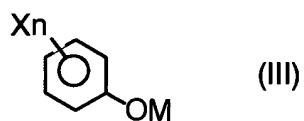


characterized by making react
the pyrazoles shown by the general formula (II):



wherein R₁ represents hydrogen atom, lower alkyl group, lower halo alkyl group and phenyl group, R₂ represents lower alkyl group, R₃ represents hydrogen atom, lower alkyl and phenyl group, Hal represents halogen atom;

with the phenol derivative of the general formula (III):



wherein

X may be same or different and represent hydrogen atom, halogen atom: nitro group: lower alkyl group: lower alkoxy group: lower alkoxy carbonyl group: methylene dioxy group: and phenoxy group substituted by lower haloalkyl group, n represents an integer of 1 to 2, M represents hydrogen atom or alkali metal atom.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-53970

⑬ Int. Cl. 1

C 07 D 231/20
// A 01 N 43/56

識別記号

府内整理番号

7166-4C
7215-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ピラゾール誘導体及びその製法

⑯ 特願 昭60-194287

⑰ 出願 昭60(1985)9月3日

⑱ 発明者 高石 日出男 西宮市仁川百合野町7-20

⑲ 発明者 浜口 洋 京都市伏見区深草堀田町10-1

⑳ 発明者 西村 昭 河内長野市本多町5-6

㉑ 発明者 谷中 国昭 寝屋川市大字打上386-6 打上団地A1-503

㉒ 出願人 日本農薬株式会社 東京都中央区日本橋1丁目2番5号

㉓ 代理人 弁理士 尊優美 外1名

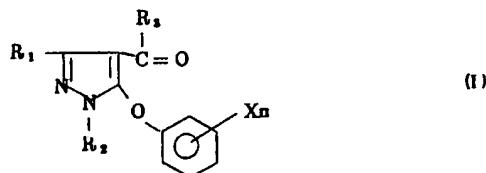
明細書

1. 発明の名称

ピラゾール誘導体及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I) :



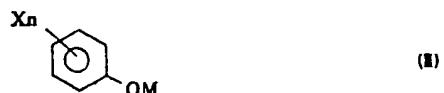
(式中、R₁は水素原子：低級アルキル基：低級ハロアルキル基及びフェニル基を示し、R₂は低級アルキル基を示し、R₃は水素原子：低級アルキル基及びフェニル基を示し、Xは同一でも異っても良く水素原子：ハロゲン原子：ニトロ基：低級アルキル基：低級アルコキシ基：低級アルコキシカルボニル基：メチレンジオキシ基：及び低級ハロアルキル基によって置換されたフェノキシ基を示し、nは1

～2の整数を示す。)で表わされるピラゾール誘導体。

(2) 一般式(II) :

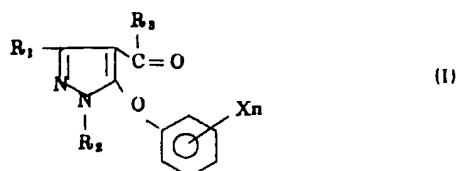


(式中、R₁は水素原子：低級アルキル基：低級ハロアルキル基及びフェニル基を示し、R₃は低級アルキル基を示し、R₄は水素原子：低級アルキル基及びフェニル基を示し、Haefはハロゲン原子を示す。)で表わされるピラゾール類と一般式(I) :



(式中、Xは同一でも異っても良く水素原子：ハロゲン原子：ニトロ基：低級アルキル基：低級アルコキシ基：低級アルコキシカルボニル基

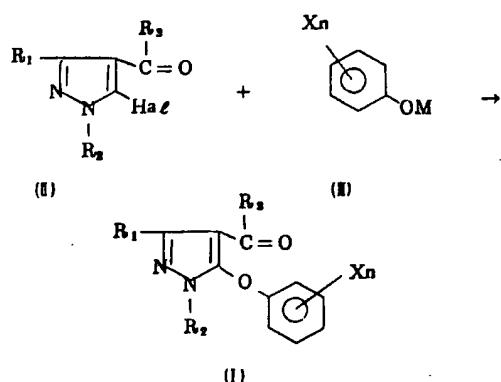
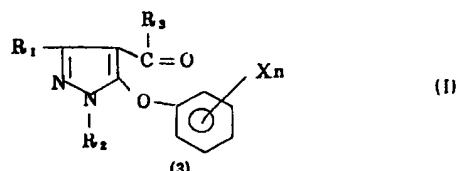
ニル基：メチレンジオキシ基：及び低級ハロアルキル基によって置換されたフェノキシ基を示し、 n は1～2の整数を示し、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を示す。)で表わされるフェノール誘導体とを反応させることを特徴とする一般式(I)：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 及び n は前記に同じ。)
で表わされるピラゾール誘導体の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式(II)：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 及び α は前記に同じ。
 Hal はハロゲン原子を示し、 M は水素原子又は
 アルカリ金属原子を示す。)

即ち、一般式(I)で表わされるピラゾール類と一般式(II)で表わされるフェノール誘導体とを塩基の存在下又は不存在下に溶媒中で反応されれば良い。

本発明で使用できる溶媒としては反応を阻害

(式中、R₁は水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基及びフェニル基を示し、R₂は低級アルキル基を示し、R₃は水素原子及び低級アルキル及びフェニル基を示し、Xは同一でも異っても良く水素原子：ハログン原子：ニトロ基：低級アルキル基：低級アルコキシ基：低級アルコキシカルボニル基：メチレンジオキシ基：及び低級ハロアルキル基によって置換されたフェノキシ基を示し、nは1～2の整数を示す。)で表わされるピラゾール誘導体及びその製法に関するものである。

本発明の一般式(I)で表わされるピラゾール誘導体は文献未記載の新規化合物であり、医薬・農薬等の有用な中間体として又本発明化合物自体殺菌活性を有する有用な新規化合物である。

本発明化合物の製法を図示すれば、下記の如く示すことができる。

しない溶媒であれば良く、例えば、メタノール、エタノール、イソブロバノール、モノグライム、ジグライム等のアルコール類；ジエチルエーテル、ジイソブロビルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコール等のエーテル類；ジクロルエタン、クロロホルム、テトラクロルエタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、モノクロルベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水及びこれらから選択される溶媒を組合せた混合溶媒を挙げるとができる。

塩基としては、無機塩基、有機塩基を使用することができ、例えば無機塩基としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水素化ナトリウム、水素化リチウム等のアルカリ金属又はア

特開昭62-53970(3)

ルカリ土類金属水酸化物又は水素化物を使用することができる。有機塩基としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン又は4-ジメチルアミノピリジン等を挙げることができる。またメチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド等の有機金属化合物を使用することもできる。また混合溶媒を使用する場合、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド等の相間移動触媒の使用も可能である。

塩基を使用する場合の使用量は、一般式(I)で表わされるフェノール誘導体1モルに対し等モル使用すれば良いが過剰に使用しても良い。

反応温度は室温乃至溶媒の沸点域から適宜選択すれば良い。反応時間は、反応温度、反応量によって相違するが、1分乃至48時間の範囲から選択すれば良い。

本反応を行うにあたっての反応試剤のモル比は、等モル反応であるので等モル使用するか又はどちらか一方を過剰に使用することもできる。

表 1

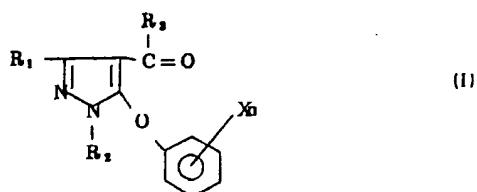
化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	X _n	物性
1	H	CH ₃	H	H	油状物 n_{D}^{20} 1.5657
2	CH ₃	CH ₃	H	2-Cl	油状物 n_{D}^{20} 1.5799
3	CH ₃	CH ₃	H	3-Cl	m.p. 59.8°C 油状物
4	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl	
5	CH ₃	CH ₃	H		
6	CH ₃	CH ₃	H	4-Br	
7	CH ₃	CH ₃	H	2-F	
8	CH ₃	CH ₃	H	3-F	
9	CH ₃	CH ₃	H	4-F	
10	CH ₃	CH ₃	H	2-CH ₃	
11	CH ₃	CH ₃	H	3-CH ₃	
12	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	
13	CH ₃	CH ₃	H	3-C ₂ H ₅	n_{D}^{20} 1.5500

反応終了後、目的物は通常の方法により分離し、更に再結晶又は蒸留等の方法により精製することができる。

本発明で使用する一般式(I)で表わされるピラゾール類は公知の方法(例えばChemical Abstract Vol. 73, 1970, 3844w)で製造することができる。

以下に一般式(I)で表わされる化合物の代表例を第1表に挙げる。

一般式(I)：



化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X _n	物性
14	CH ₃	CH ₃	H	4-C ₂ H ₅	n_{D}^{20} 1.5498	油状物
15	CH ₃	CH ₃	H	4-t-C ₄ H ₉	n_{D}^{20}	
16	CH ₃	CH ₃	H	2-OCH ₃		
17	CH ₃	CH ₃	H	3-OCH ₃		
18	CH ₃	CH ₃	H	4-OCH ₃		
19	CH ₃	CH ₃	H	4-OC ₂ H ₅	n_{D}^{20} 1.5485	
20	CH ₃	CH ₃	H	3-CF ₃		
21	CH ₃	CH ₃	H	4-NO ₂		
22	CH ₃	CH ₃	H	4-COOCH ₃	n_{D}^{20} 1.5385	
23	CH ₃	CH ₃	H	4-O-C ₆ H ₄ -CF ₃	n_{D}^{20} 1.5303	
24	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-Cl	m.p. 132.0°C	油状物
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3,4-Cl ₂		

第 2 表

化合物番号	NMR CDCl ₃ / TMS (ppm)	
	R ₁	R ₂
1	3.6 (S, 3H), 4.7~7.5 (m, 5H), 7.5 (S, 1H), 8.6 (S, 1H)	
2	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.7~7.5 (m, 5H), 9.5 (S, 1H)	
5	2.3 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 7.2~7.5 (m, 4H), 9.5 (S, 1H)	
6	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.8~7.6 (m, 4H), 9.6 (S, 1H)	
7	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.5~7.4 (m, 4H), 9.5 (S, 1H)	
8	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.5~7.5 (m, 4H), 9.5 (S, 1H)	
9	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 6.9~7.1 (m, 4H), 9.5 (S, 1H)	
10	2.3 (S, 3H), 2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.7~7.4 (m, 4H), 9.5 (S, 1H)	
11	2.3 (S, 3H), 2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.7~7.5 (m, 4H), 9.5 (S, 1H)	
12	2.3 (S, 3H), 2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.9~7.5 (m, 4H), 9.4 (S, 1H)	
15	1.5 (S, 9H), 2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.8~7.4 (m, 4H), 9.4 (S, 1H)	
16	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 3.7 (S, 3H), 4.6~7.2 (m, 4H), 9.4 (S, 1H)	

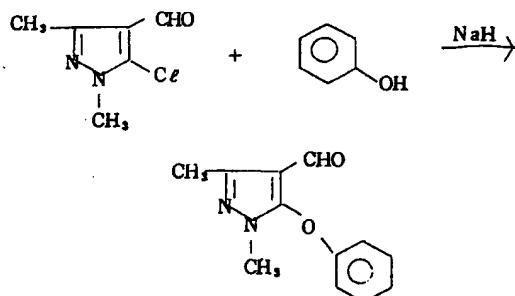
化合物番号	NMR CDCl ₃ / TMS (ppm)	
	R ₁	R ₂
2.6	CH ₃	CH ₃
2.7	CH ₃	CH ₃
2.8	CH ₃	CH ₃
2.9	CH ₃	CH ₃
3.0	CH ₃	CH ₃
5.1	CH ₃	CH ₃
3.2	C ₂ H ₅	CH ₃
3.3	i-C ₃ H ₇	CH ₃
3.4	CF ₃	CH ₃
3.5	CH ₃	CH ₃
3.6	CH ₃	CH ₃

化合物番号	NMR CDCl ₃ / TMS (ppm)	
	R ₁	R ₂
1.7	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 3.7 (S, 3H), 4.4~7.2 (m, 4H), 9.4 (S, 1H)	
1.8	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 3.75 (S, 3H), 4.9~7.0 (m, 4H), 9.4 (S, 1H)	
2.0	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 7.2~7.5 (m, 4H), 9.5 (S, 1H)	
2.1	2.5 (S, 3H), 3.7 (S, 3H), 7.0~8.3 (m, 4H), 9.7 (S, 1H)	
2.5	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 6.7~7.5 (m, 3H), 9.6 (S, 1H)	
2.6	2.4 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 3.7 (S, 4H), 4.0~4.2 (m, 3H), 9.4 (S, 1H)	
2.8	2.2 (S, 3H), 2.4 (S, 3H), 3.5 (S, 3H), 6.7~7.5 (m, 5H)	
2.9	1.0 (t, 3H), 2.5 (S, 3H), 2.6 (g, 2H), 3.5 (S, 3H), 4.8~7.5 (m, 5H)	
3.0	1.6 (d, 3H), 2.0 (m, 1H), 2.1 (S, 3H), 3.6 (S, 3H), 4.8~7.4 (m, 5H)	
3.3	1.3 (d, 6H), 3.4 (m, 1H), 3.6 (S, 3H), 4.8~7.5 (m, 5H), 9.6 (S, 1H)	
3.4	3.8 (S, 3H), 4.8~7.4 (m, 5H), 9.7 (S, 1H)	
3.6	3.7 (S, 3H), 4.9~8.0 (m, 9H), 9.7 (S, 1H)	

第1表の物性欄中油状物とある化合物のNMRスペクトルデータを第2表に示す。

特開昭62-53970(4)

実施例 1 1,3-ジメチル-5-フェノキシ-4-ホルミルピラゾールの合成(化合物No.2)

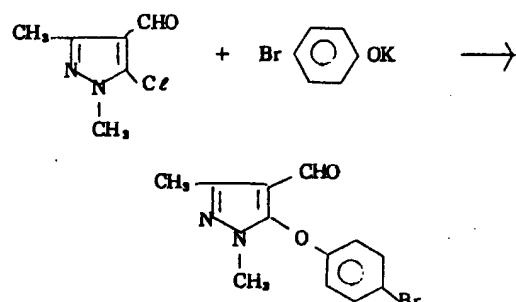


0.94g (0.01モル)のフェノールを10mLのジメチルスルホキシドに溶解し、水素化ナトリウム0.264g (0.011モル)を加え搅拌する。水素の発生が終了後、5-クロロ-4-ホルミル-1,3-ジメチルピラゾール0.79g (0.005モル)を加え、80~100°Cで5時間反応を行った。反応終了後反応液に約100mLの水を加え、酢酸エチルで目的物を抽出する。抽出液を水洗、乾燥後、酢酸エチルを減圧下に

留去し目的化合物1gを得る。

n_{D}^{20} 1.5657 収率 93%

実施例 2 1,3-ジメチル-5-p-ブロモフェノキシ-4-ホルミルピラゾールの合成(化合物No.6)

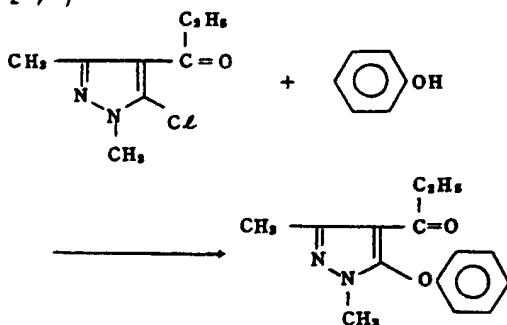


5-クロロ-4-ホルミル-1,3-ジメチルピラゾール1.58g (0.01モル)、パラブロモフェノールのカリウム塩2.11g (0.01モル)をジメチルホルムアミド50mLに溶解し、50~60°Cで3時間反応を行った。反応終了後、反応液に水200mLを加え、酢酸エチルで抽出

した。抽出液を水洗、乾燥後酢酸エチルを減圧留去し2gの目的物を得た。

物性油状物 収率 68%

実施例 3 4-ブロビオニル-5-フェノキシ-1,3-ジメチルピラゾールの合成(化合物No.29)



0.94g (0.01モル)のフェノールをジメチルスルホキシド10mLに溶解し、水素化ナトリウム0.264g (0.011モル)を加えて搅拌し、フェノールのナトリウム塩とした。この溶液に5-クロロ-4-ブロビオニル-1,3-ジメ

チルピラゾール1.22g (0.005モル)を加え、70~80°Cで5時間反応を行った。反応終了後、反応液を実施例1と同様に処理して1.5gの目的物を得た。

物性 油状物 収率 62%

参考例 キュウリ べと病 防除効果試験

素焼鉢に植えた本葉2葉期のキュウリ(品種:四葉)に、所定濃度に調整した薬液をスプレーガンで十分に散布し、風乾1日後にべと病菌(*Pseudoperonospora cubensis*)の胞子懸濁液を噴霧接種した。温室内20時間置いた後温室内に移し、接種6日後に一葉ずつの病斑面積割合を調査し、無処理区と比較して防除効果を算出し、下記の基準により判定した。

基準 防除価

A	95~100%
B	80~94%
C	60~79%

結果を第3表に示す。

第 3 表

化合物番号	濃度 (ppm)	効果
1	1000	B
2	1000	A
3	1000	B
5	1000	B
6	1000	B
7	1000	B
8	1000	B
9	1000	A
15	1000	B
20	1000	B
24	1000	B
28	1000	B
24	1000	B

特許出願人 日本農業株式会社

代理人 穂 俊 美

(ほか1名)

